

FRENCH REPUBLIC
NATIONAL INSTITUTE
OF INDUSTRIAL PROPERTY

(11) Publication N .:
(use only for ordering copies)

2 341 389

PARIS

A1

PATENT APPLICATION

(21)

No. 77 04530

(54) **Method of production of powders of ceramic, metallic or similar products by plasma arc.**

(51) International classification (Int. Cl.²): B 22 F 9/00; H 05 H 1/26.

(22) Filing date: 17 February 1977, at 3:26 p.m.

(33) (32) (31) Priority claimed: *Patent application filed in Italy on 17 February 1976, No. 20.241 A/76, in behalf of the applicant*

(41) Date application laid open: B.O.P.I. - "List" No. 37 of 9-16-1977.

(71) Applicant: The Firm: MONTEDISON S.P.A., residing in Italy.

(72) Inventor: Giancarlo Perugini and Enzo Marcaccioli

(73) Holder: *same as (71)*

(74) Attorney: Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves; 75441 Paris Cedex 09.

The present invention concerns an electrothermal method of preparation of powders of carbides or of nitrides or metallo-ceramics (cermet) in a plasma arc furnace, having an anode function without dissipative cooling.

It is known that, under identical conditions of energy content (enthalpy), a plasma produced by a gas which is monoatomic under normal conditions (rare or noble gas) is at a temperature which is far higher than that of a plasma produced by a gas consisting of diatomic molecules (ordinary gases). In fact, at 80 kcal/mole, the mean temperature of hydrogen plasma is 3880°K, whereas the mean temperature of argon plasma is 11,000°K.

In plasma generating devices with nonconsuming electrodes, continuous duty is made possible by a powerful cooling applied to the electrodes themselves. In direct current arc devices, the positive electrode, or anode, is the one that receives the beam of electrodes of the plasma arc; by reason of the very high temperature developed, the latter is responsible for very high energy density values being found in the anode zone. In order to prevent fusion, especially of the anode, strong cooling is provided, for example, by means of a forced refrigeration circuit, most of the time using water.

This necessity is responsible for energy losses in the plasma generators which may reach 50% or more in the case of rare gas plasma, and 25% or more in the case of ordinary gas plasma, in terms of the total energy applied to the plasma arc.

Because of the phenomenon of atom reassociation which regenerates the initial molecules, the plasmas of nonrare gases offer a longer thermally useful lifetime, while on the other hand the rare gas plasmas, for the opposite reason, present a faster thermal decline.

For applications to chemical reactions, where the reaction power requires the supplying of heat and elevated temperatures, there is particular interest in plasmas of ordinary gases. More specifically, hydrogen plasmas have been tested out and utilized in systems where, besides lower energy losses and the slower decline in the thermal level, it is of interest to utilize the reducing properties of hydrogen with regard to the reacting substances, as in the case of the reaction between TiCl_4 and a halogenated hydrocarbon, such as CCl_4 , to obtain TiC .

In these processes thus far, efforts to make use of graphite anodes have failed since, in argon plasmas, the high temperature in the impact zone of the plasma arc produces a vaporization of the graphite, while in hydrogen plasmas there is a chemical corrosion of the graphite due to the formation of hydrocarbons.

Consequently, the plasma reactor generally used is a hydrogen plasma reactor with metal electrodes protected by a forced water cooling circuit.

In the case of products which are more difficult to obtain in thermodynamic respect, such as TiC , the conversion of the reacting substances may be slight, with an elevated specified consumption of the plasma-producing gas, as well as of the electrical energy necessary for the plasma arc, per each kilogram of product produced.

Furthermore, the prior methods are characterized by a slight concentration of the total volume of reacting substances in terms of the total volume of the gas system (plasma forming gas + gas of the injected reacting substances).

Thus, the purpose of the invention is to propose an improved electrothermal method which eliminates the drawbacks and the limitations of the prior methods.

This result is achieved thanks to the fact that the carbides prepared in an argon plasma are economically more advantageous and have better characteristics of resistance to oxidation at high temperature than the carbides prepared in a hydrogen plasma.

Furthermore, it has been noticed that it was not only possible to use graphite for the main anode, without the latter undergoing wear by vaporization or sublimation in an argon plasma, but also that, despite the very high temperature of the argon plasma, it was possible to use not only graphite anodes but also noncooled tungsten anodes, without the latter undergoing damage.

All these advantages are obtained in practice by a plasma arc method for the production of powders of various chemical products, by endothermal reactions, this method consisting, according to the invention, in realizing in a furnace with an anode function without dissipative cooling, and in continuous operation, the following operational phases, which consist in:

a) forming a chemically reactive fluid dynamic mass with a high caloric content and an elevated concentration of reacting substances, by injecting into the electron plasma arc a rare gas, one or more halides of one or more metals or one or more metallides, which pass through a mix injection throttling nozzle arranged in a state of electrical insulation;

b) condensing this fluid dynamic mass in a primary anode in the shape of a nozzle without a dissipative or forced cooling system; and finally

c) injecting into this mass (electronically condensed) the remainder of one or more reacting substances needed to accomplish the particular chemical reaction.

The method according to the invention makes it possible to obtain the aforesaid positive results thanks to the fact that hydrogen, as the plasma-forming gas, is replaced by a rare gas such as argon or helium, preferably argon, and at the same time thanks to the use of a furnace with an anode function of the type specified in Italian patent application No. 20242 of 02.17.1976 for "Plasma arc furnace with anode function without dissipative cooling, as a chemical reactor for high temperatures", in which it is even possible to use graphite as the anode material to support the electronic condensation of the plasma arc.

As a variant, it is possible to use a refractory metal such as tungsten, although it will generally be preferable to use graphite under the operating conditions of the method according to the invention.

The advantages of the method according to the invention are obtained by working so as to achieve, in a first phase, an elevated heat level and a high concentration of the reactive substances of a reactant, by injecting one or more halides of metals or of metallides into the rare gas plasma, so as to produce a chemically reactive fluid dynamic mass. In a second phase, after having accomplished the corresponding

electronic condensation of the arc inside a primary anode in the form of a nozzle, one or more reactants are injected onto this mass to achieve the particular chemical reaction.

In practice, the method is implemented in absence of hydrogen not required by the stoichiometry of the particular chemical reaction and in presence of limited quantities of a rare gas, so that the starting concentration of the reactants, that is, with a reaction not yet finished and in the cold state, as compared to the total gas system (plasma gas and cooling gas), is equal to or greater than 20% by volume.

The possible reactant hydrogen can be introduced at any rate beneath the anode zone where the condensation of the electronic discharge of the plasma arc occurs.

The advantages of this method over the prior methods are:

- larger conversion rates of the reacting substances;
- less thermal dispersion and, consequently, a higher energy efficiency, which means a lower energy consumption per kilogram of product obtained;
- higher production;
- lower consumption of the gas forming the plasma per unit quantity of product obtained;
- better granulometric characteristics of the powders thus produced;
- lower ratio between the gas used to form the plasma and the power applied to the arc;
- longer longevity of the cathode, due to the fact it is maintained solely in an argon atmosphere.

Other characteristics and advantages of the invention will appear in the course of the following description.

On the enclosed drawing, given solely as an example and in no way limiting, the single figure is an axial section through an apparatus which is particularly useful for implementing the method according to the invention.

The apparatus shown is not the subject of the invention, since it consists of a classical hydrogen plasma arc apparatus combined in series with an improved furnace, of a type already known.

In the drawing, the classical plasma generator is represented by the part indicated as A, whereas the plasma arc furnace mentioned above comprises the assemblage of parts indicated as B, C, D.

The plasma generator thus contains a cathode section 1 provided with a cooling device comprising an annular cavity with an inlet 2 and an outlet 3 for the cooling water; an interchangeable tungsten cathode 4, secured in an electrically insulating tubular element 5; an anode section 6 with a water cooling device similar to that of the cathode compartment; an interchangeable copper anode nozzle 7; a chamber 8 for generating a plasma arc and for blowing with an inlet 9 for the gas producing the plasma.

All the elements 1-9 are enclosed between a support bearing 10 provided with a cooling system 11 and the opposite connection plate 12; these elements are arranged between an electrical insulating disk 13 and a connection and sealing ring 14, likewise insulating.

In practice, the assemblage of part A is located between the plate 13 and the insulating ring 14. The support bearing 10, comprising an annular cavity 11 for the cooling water, forms the connection

element to the furnace and its anode function which, as has already been mentioned above, comprises all the parts designated as B, C, D.

This furnace comprises, in part B, a throttle nozzle 15 for injection and mixing of the electron column of the plasma arc, made of graphite and electrically insulated. The furnace is provided with a first series of injection nozzles 16, arranged tangentially so as to produce a vortex, and connected to a distribution cavity 17; and a second series of nozzles 18, likewise arranged tangentially and connected to a feed cavity 19, like cavity 17, for introducing reactive plasmogenic gas, whether or not added to one or more reacting substances.

A graphite cylinder 20 plays the part of a screen for the nozzle 15.

The primary anode head, or part C, is enclosed between two insulating rings 21 and 22 and it is supported by a bottom bearing 23 comprising an annular cooling cavity and two inlets 24 and 25 for one or more reacting substances. On the bearing 23 is secured an anode tube 26 of graphite with two holes or channels 27 and 28 for introduction of the injected material, these channels being respectively connected to the inlets 24 and 25. At the end of the anode tube 27 there is screwed on a primary tungsten anode 29, provided with a first injection nozzle 30 fed by the lengthwise inlet channel 25, and a second nozzle 31, fed by the channel 24. Furthermore, there is provided a radial injection nozzle 30'.

The anode tube 26 and the corresponding anode 29 are enclosed between two cylindrical metal sleeves 32 and 33, whose air volume forms a cylindrical cavity cooled by water; the anode tube 26 is surrounded by a graphite cylinder 34, playing the part of a screen, while the air volume or cavity between the cylinder 34 and the sleeve 32 is filled with a spongy graphitized insulating or nonconducting material of carbon black [or?] of graphite wool.

Reference 35 designates the entrance of the reactive gas producing the plasma, with or without one or more reacting substances added, directed toward the furnace.

The end section of the furnace, or section D, consists of a cylindrical body 36 closed on top by a bearing 37 which contains a cooling system with two inlets 38 and 39 for the reacting substances or for the materials injected into the center of the furnace, and at the bottom by a sealing collar 40 provided with a water cooling device. At the center of the body 36 there is arranged a graphite tube 41 with an upper insulating graphite ring 42, of such shape that it constitutes nozzles used to inject the reacting substances or the materials brought up by the conduits 38 and 39 into the tube 41.

A graphite cylinder 43 plays the part of a screen, while an insulating material 44 is inserted between the inner surface of the cylindrical body 36 and the cylinder 43.

Finally, the apparatus has electrical power supply connections, comprising a cathode conductor 45, a direct current feed conductor 46, an anode conductor 47, an auxiliary switch 48, an auxiliary anode pilot conductor 49 and an electromagnetic field winding 50.

A condition of particular efficiency and resistance of this furnace is achieved when the gases which are introduced into the plasma by the throttle nozzle 15 undergo a strong rotation, and/or when the last portion of the plasma arc column is radially deformed or twisted.

Another favorable condition is obtained by rotating the plasma arc relative to the surface of the anode tube 26 on which the discharge is condensed; this rotation can be achieved by applying a magnetic field. This magnetic field can be developed the same way as in the prior art, or produced automatically by the anode current itself in the winding 50.

This furnace represents a plasma arc device in which a tube with an anode function 26 is used under conditions of insulation.

The tube 26 with an anode function supports an anode 29, on whose nozzle the plasma arc is electronically condensed.

The method according to the invention essentially consists in producing, upstream from the anode 29, which is not cooled and which can be made of tungsten or graphite, a chemically reactive fluid dynamic mass with an elevated heat content and a high concentration of reacting substances.

This mass is obtained by injecting, into the plasma of rare gas (argon), one or more reacting substances consisting of one or more halides of metal or of metallide. The rare gas plasma is initially produced by a classical plasma generator consisting of the elements designated as 1-9 in section A of the drawing.

The chemically reactive fluid dynamic mass is produced by the aforesaid injection, which is accomplished and controlled by the section B, which comprises the throttling, injecting and mixing nozzle 15; section B plays the triple role of throttling the plasma arc in the nozzle 15, injecting into it by the tangential injection nozzles 16 and 18 one or more reacting substances preferably consisting of halides of metals or of metallides, and imposing on them a mixing effect by vortex, thanks to the vortex motion imparted to the reacting substances by the tangential injection with the nozzles 16 and 18.

The injection of the first type of reacting substance, especially the halides, makes it possible to excite the plasma arc with a very large value of voltage absorption, among other things.

In fact, it is known that, for a given electric current strength, argon plasma produces a low voltage drop with resulting limitation on the value of the electric power involved in the arc. Consequently, the fluid dynamic mass thus formed and excited has an elevated caloric content and a high concentration of reacting substances after the increased exchange of impacts occurring between the column of electrons of the arc and the chemical substances that are injected into it. At the same time, the rare gas, preferably argon, guides and stabilizes the plasma arc itself.

Inside the nozzle of the primary anode 29, the electrons of the arc current situated inside the chemically reactive fluid dynamic mass are themselves condensed, thus closing the power supply circuit of the plasma arc. In the lower portion of the anode 29, through the radial injection nozzle 30' and through the inclined nozzles 30 and 31, one or more reacting substances of the second type, such as CH_4 , H_2 , NH_3 , etc., can be injected, as required by the stoichiometry of the primary reaction, in order to distinguish it from other actions which might be superimposed on it.

At the fluid dynamic mass, lacking the electrons of the electric current which have been absorbed by the anode condensation, the reacting substances of the second type, thanks to the high caloric content

and the elevated concentration of activated chemical substances, encounter reaction conditions with regard to the thermodynamic aspects, as well as the kinematic aspects.

The nozzles 30 and 31 are used to inject, as already mentioned above, the second type of reacting substances, such as H_2 , NH_3 , etc., which it is advantageous to preheat in the inlet channels 27 and 28 of the anode tube 26 for the chemical reaction which is to be produced.

On the other hand, the radial nozzle 30' is used when one or more reacting substances of the second type, such as CH_4 , C_2H_2 , $Ni(CO)_4$, etc., require only slight preheating, so as to prevent these substances from decomposing before coming into contact, and therefore reacting with, the chemically reactive fluid dynamic mass.

Of course, the primary anode 29 can have different shapes and can be made of graphite and/or of tungsten, although graphite is the preferable material.

Moreover, the process described above is characterized not only by absence of hydrogen which is not required by the stoichiometry of the particular chemical reaction, but also by a limited quantity of rare gases as compared to the quantity of reacting substances, so that the initial concentration of the latter, considered in the state of the still unfinished reaction and the cold state, is at least 20% by volume of the total gas system, namely, the plasma gas with the reacting substances of the first type and the reacting substances of the second type.

If the primary reaction requires hydrogen as a reacting substance, the latter is injected in any given way beneath the anode zone where the condensation of the electron discharge of the plasma arc occurs.

The method according to the invention offers the major advantage of a stronger concentration of reacting substances, more than 20% by volume, in terms of the total gas system, namely, the plasma gas, the reacting substances of the first type and the reacting substances of the second type.

The excitation of the rare gas plasma arc can also be accomplished by injecting into the plasma one or more reacting substances of the second type, such as CH_4 , C_2H_2 , NH_3 , etc., but the fluid dynamic mass thus obtained has a weaker power of chemical reaction, with other drawbacks such as easy clogging of the nozzles of the primary anode.

Consequently, the excitation of the rare gas plasma arc is done preferably by injecting into it one or more reacting substances of the first type, or halides of one or more metals and/or one or more metallides.

Preferably, the method according to the invention is put into effect by using a tubular anode support 26 of graphite and a primary anode 29, likewise of graphite, provided with injection nozzles 30' and/or 30 and 31.

The injection nozzles make it possible to introduce, with the gaseous or evaporable reacting substances, one or more fine powdered solid substances, in order to achieve one of the two purposes mentioned hereafter.

The first of these purposes is to utilize the powder injected as a nucleation agent and as growth seeds to accomplish, for example, powders with larger granular dimension. In this case, the powder injected

is chemically identical to the powder produced by the primary reaction. This technique offers the possibility of determining the granulometry of the powders, for example, carbides or nitrides of metals such as TiC, Si_3N_4 , B, etc.

The second purpose is to utilize the powder injected as a dispersal agent in relation to the powder produced by the primary reaction. In this case, the powder or powders injected are chemically different from those produced by the primary reaction. It is thus possible to obtain cermet compositions in which one phase differs from a second phase, such as TiC-Ni.

Obviously, other series of injectors 30', 30 and 31 can be placed at an intermediate height of the anode tube 26 in such cases where this is necessary because of the type of powder injected.

Furthermore, the method according to the invention makes it possible to use the powder produced by the primary chemical reaction as a germination and growth nucleus for the composite material, if said powder is subjected to a following reaction.

This following reaction can be developed by a chemical and/or physical reaction of one or more reacting substances introduced into a zone of the furnace situated beneath that where the primary reaction occurs.

The reacting substances required for the following reaction are introduced, alone or in mixture, by the conduits 38 and 39, communicating respectively with the injection nozzles arranged in appropriate fashion in the graphite ring 42.

The method according to the invention is especially suitable for high-temperature endothermal reactions, such as those involved in the production of:

- ceramic carbides, such as: TiC, SiC, Cr_3C_2 , B_4C , TaC, WC, MoC, NbC, etc.;
- mixed ceramic carbides, such as: WC-MoC, WC-TaC, WC-TaC-MoC, etc.;
- ceramic nitrides, such as: Si_3N_4 , TiN, etc.;
- metal borides, such as: TiB_2 , ZrB, CrB, etc.;
- metals, such as: B, Ni, Mo, Cr, Ti, Si, etc.;
- metal chlorides, such as: TiCl_3 , by partial reduction of TiCl_4 ;
- intermetallic products, such as: Si-Mo;
- cermets, such as: metal-carbide-ceramic;
- composite products, such as: Si_3N_4 - nickel;
- organic products, such as acetylene;
- inorganic products, such as hydrocyanic acid.

The products which can be obtained by this method, even in the state of powders with size less than a micron, are not pyrophoric.

Six examples shall be given hereafter, as nonlimiting illustration, namely, the first one according to the prior art, and the second one already described elsewhere with regard to a furnace having an anode function.

Example 1:

This example concerns the preparation of TiC from TiCl_4 and CH_4 in a hydrogen plasma according to known method and equipment, more precisely, in the apparatus represented by portion A of the drawing, in which two nozzles are provided for injecting the reacting substances, one in the anode nozzle 7 and one radially beneath the anode 7. This example was considered in two trials whose operating conditions were as follows:

In the first case:

| | |
|---|-----------------------------------|
| Electric current strength | 115 amperes |
| Total electric power | 11.5 kW |
| Arc voltage | 100 volts |
| Rate of introduction of the arc gas (hydrogen) | 1500 NI/h |
| Plasma temperature at exit from the anode 7 | 3300°C |
| Distance between the injector and the front of the anode 7: | 1.5 cm |
| Gas mixture introduced into the injector of the anode 7: | |
| TiCl_4 | 0.36 kg/h (equal to 42.5 NI/h) |
| CH_4 | 84.0 NI/h (equal to 0.06 kg/h) |
| Molecular ratio $\text{TiCl}_4/\text{CH}_4$ | ≈ 0.50 |
| Resulting product TiC | 0.102 kg/h |
| Theoretical conversion with respect to TiCl_4 | 89.6% |
| Theoretical conversion with respect to CH_4 | 45.5% |
| Concentration of reacting substances ($\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4$) in the injected plasma ($\text{H}_2 + \text{TiCl}_4 + \text{CH}_4$): | |
| $\frac{42.5 + 84}{42.5 + 84 + 1500} \cdot 100 =$ | 7.8% by volume |
| Energy consumption (kWh) per kg of TiC | 112.8 kWh/kg |

In the second case:

| | |
|---|------------------------------------|
| Total power | 45 kW |
| Gas (hydrogen) supply | 11,760 NI/h |
| Reacting substances injected: | |
| TiCl_4 | 8.64 kg/h (equal to 1020 NI/h) |
| CH_4 | 1020 NI/h (equal to 0.728 kg/h) |
| Molecular ratio $\text{TiCl}_4/\text{CH}_4$ | 1.0 |

Concentration of reacting substances
($\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4$) in the injected plasma
($\text{H}_2 + \text{TiCl}_4 + \text{CH}_4$):

$$\frac{1020 + 1020}{1020 + 1020 + 11760} \cdot 100 = 14.8\% \text{ by volume}$$

Theoretical conversion (with respect to TiCl_4
and CH_4) 51%

Hourly efficiency in TiC 1.39 kg/h

Energy consumption (kWh) per kg of TiC 32.3 kWh/kg
N1 = liters under normal conditions.

Example 2:

This involves the preparation of TiC from TiCl_4 and CH_4 injected into a hydrogen plasma (83.5% by volume with 16.5% by volume of argon), making use of equipment from the above-cited application.

In this case, an anode prepared as follows was used. A cylindrical core of graphite with two diameters and two heights ($\varnothing = 18$ and $h = 56$ mm; $\varnothing = 12$, $h = 7$ mm) was covered by a plasma sputtering method with a layer of tungsten whose outer surface was ground to $\varnothing = 22$ mm for the entire height. The graphite core was perforated at $\varnothing = 15$ mm over a height of $h = 56$ mm and at $\varnothing = 9$ mm for $h = 7$ mm. This made it possible to obtain a primary anode of composite type, consisting of tungsten completely covered with a layer of graphite having a thickness of 1.5 mm.

This anode was screwed and locked to a graphite support 26; the latter was flat in form with a minimum thickness of 7 mm and a diameter of 20 mm, having transferred to this support the injection holes 30 and 31 from the initial position to the lower portion of the primary anode 29. The new holes 30, 31 in their new position relative to the figure made an angle of 45° relative to the furnace axis, communicating with the inlets 24, 25 by the channels 27, 28.

The coil 50 is of customary type, being excited by alternating current, and its number of turns is such that it develops a magnetic field of 1000 gauss.

The connection to the positive pole of the electrical current generator 46 was made by closing the switch 48 and disconnecting the conductor 47 from the collar 37.

The primary anode head 29 was placed at a distance of around 25 mm from the front of the auxiliary or pilot anode nozzle 7, the throttling mixer 15 being made of graphite with a minimum diameter $\varnothing = 10$ mm and the cylindrical end piece forming a screen arranged to cover around three-fourths of the height of the primary anode 29.

This yields a base for the furnace body with an inner graphite tube 41 having an internal diameter of 50 mm and a height of 500 mm.

This is followed by a filter of fabric type, heat-resistant, and by a hydrochloric acid precipitation system for the gases in alkaline solution. The operating conditions were as follows in this case:

| | |
|---|------------|
| Total current strength (at the main arc and at the pilot arc) | 95 amperes |
| Current strength at the pilot arc in the resistant circuit | 10 amperes |

| | |
|---|-----------|
| Arc voltage | 158 volts |
| Total rated capacity (total power) | 15 kW |
| Arc gas feed rate: | |
| Argon introduced through the classical head inlet | 1300 NI/h |
| Hydrogen introduced through the inlet 17 | 6600 NI/h |

The hydrogen supply was via the distribution cavity 17 and the series of injectors 16 which were tangentially arranged so as to produce a swirling of the hydrogen.

Supply of reacting substances:

| | |
|---|-------------|
| TiCl ₄ by the inlet 25 | 1.587 kg/h |
| CH ₄ by the inlet 24 | 178 NI/h |
| Molecular ratio TiCl ₄ /CH ₄ | 1.0 |
| Hourly yield of TiC | 0.472 kg/h |
| Theoretical conversion with respect to TiCl ₄ and CH ₄ | 98.8% |
| Energy consumption (kWh) per kg of TiC | 31.8 kWh/kg |
| Concentration of reacting substances (TiCl ₄ + CH ₄) in the injected plasma (A + H ₂ + TiCl ₄ + CH ₄): | |
| $\frac{178 + 178}{178 + 178 + 1300 + 6600} \cdot 100 =$ | 4.3% |

The trial lasted two hours and 55 minutes from the igniting of the plasma arc. The reacting substances were injected into the furnace after a period of 30 minutes, intended to preheat the furnace with the plasma arc in operation.

For the last 35 minutes, the feeding of reacting substances was interrupted and, consequently, the duration of the reaction between the injected reacting substances was one hour and 50 minutes. At the end of the trial, the electrodes were inspected. The cathode was perfectly preserved. The primary anode had lost around 80% by weight of the 1.5 mm graphite thickness used as inner coating of the tungsten anode. Only the lower portion where the anode 29 is locked to the graphite support 26 had preserved the initial graphite coating of 1.5 mm.

The strong irradiation caused by the electronic condensation of the plasma arc in presence of atomic and ionic hydrogen should be doubly considered as causing the chemical corrosion of the graphite with the formation of hydrocarbons.

As for the metallic tungsten of the primary anode, it was observed on the contrary that it had not undergone any alteration and that it was not damaged, even though being exposed to particularly severe operating conditions in the absence of the reacting substances (which, due to the endothermal nature of the reaction, results in not inconsiderable subtraction of heat), both in the initial phase and the end phase.

The auxiliary or pilot anode 7 was perfectly preserved.

No corrosion phenomenon was observed in regard to the graphite pieces, corresponding to elements 26, 42 and 41.

The TiC thus obtained was examined by X-ray and this analysis revealed only the typical peaks of cubic TiC.

Example 3:

This involves the preparation of TiC from TiCl_4 and CH_4 in a plasma lacking direct supply of hydrogen that is not part of the stoichiometric reaction. This preparation is done with the same equipment as that described in example 2, in which the primary anode has been replaced by a new anode of the same dimensions and the same structural characteristics. The operating behavior of the equipment was characterized by the fact that the inlet 18 and the series of tangential injection nozzles 16 were given methane instead of hydrogen, the latter having been completely eliminated from the process. On the other hand, for TiCl_4 , the supply circuit through inlet 25 was maintained unchanged.

In other respects, the trial was carried out in a way similar to that described for example 2.

No corrosion phenomenon was detected in any portion of the equipment. Not even the 1.5 mm graphite lining of the inner cylindrical wall of the primary anode was altered, unlike what occurred in example 2.

This shows that, in absence of hydrogen and using a rare gas such as argon as the nonreacting gas (in the case of the reaction to prepare TiC), it appears that the electrodes, including the primary anode 29, are perfectly preserved, even though the quantity of rare gas used for the plasma arc is extremely slight (namely, $0.087 \text{ Nm}^3/\text{kWh}$).

The TiC thus obtained was examined by X-ray and this test found only the typical peaks of cubic TiC alone.

Example 4:

Thermo-gravimetric tests were carried out in classical furnaces of the Tamman type on the TiC obtained in examples 2 and 3, as well as the product obtained by the carbo-thermal method ($\text{TiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{CO}$) in order to examine the degree of resistance to thermal oxidation and to relate this to the method of preparation used.

The results obtained are given in table 1. They show that the TiC powder with size less than one micron, prepared with the plasma method in absence of hydrogen, and with the described reactor, has a noteworthy resistance, equal to that of the crude product obtained by the carbo-thermal method, and a much higher resistance than that of the powder of same size, obtained with the method of plasma in hydrogen.

Given that it is very important to obtain a product with a very fine granulometry and also that this product should have good resistance to thermal oxidation, it is clear that the product obtained by the method of plasma without hydrogen constitutes an interesting innovation with regard to the prior art.

Example 5:

This involves the preparation of TiC from TiCl_4 and CH_4 in a plasma lacking any sort of direct supply of hydrogen not part of the stoichiometry of the reaction. This preparation was carried out with the same equipment as that described in example 2. In the present example, the only variant is that the TiCl_4 and CH_4 inlets are switched around.

More specifically, TiCl_4 was introduced through the distribution cavity 17 and the series of tangential injectors 16, so as to impart a vortex motion in the zone of emission of the argon plasma.

The CH_4 was introduced via the inlet 25, the channel 27 and the nozzle 30, arranged as in example 2. Like the product of example 3, the TiC obtained proves to be pure upon X-ray examination, while having a granulometry less than one micron.

Example 6:

This involves the preparation of TiC from TiCl_4 and CH_4 in a plasma lacking any direct supply of hydrogen not part of the stoichiometry of the reaction. This preparation was carried out with the equipment as described for the enclosed drawing.

This equipment differs from that used in example 2, 3, 4 and 5 in that an anode on a tubular support with a height of 370 mm, as shown by the figure, is mounted in place of the anode 29 and the graphite support 26.

The TiCl_4 was introduced by the distribution cavity 17 and by the series of tangential injectors 16 so as to impart a vortex motion in the zone of entry into the argon plasma.

The CH_4 was introduced by the radial injection tube 30', placed perpendicular to the axis of the furnace.

The TiC, obtained in a granulometry less than one micron, was found to be pure by X-ray examination, like the product obtained in example 3.

The operating conditions in this case were as follows:

| | |
|--|-------------|
| Total current strength (at the primary arc and at the pilot arc) | 121 amperes |
| Current strength at the pilot arc in the circuit 49 | 10 amperes |
| Arc voltage | 170 volts |
| Total rated capacity (total power) | 20.5 kW |
| Arc gas supply rate: | |
| Argon through inlet 9 of the classical head | 1000 NI/h |
| TiCl_4 introduced by inlet 17 | 8.33 NI/h |
| CH_4 introduced by the inlet 30' | 0.985 NI/h |
| Molecular ratio $\text{TiCl}_4/\text{CH}_4$ | 1.0 |
| Hourly production of TiC: | 2.5 kg/h |
| Theoretical conversion with respect to the supply of TiCl_4 and CH_4 | 95% |

| | |
|--|-------------------------|
| Energy consumption in kWh per kg of TiC | 8.2 kWh/kg |
| Concentration of reacting substances (TiCl ₄ + CH ₄) in the injected plasma (A + TiCl ₄ + CH ₄): | |
| $\frac{0.985 + 0.985}{0.985 + 0.985 + 1.0} \cdot 100 =$ | 66.6% by volume |
| Argon consumption (Nm ³) per kg of TiC | 0.4 Nm ³ /kg |

After an uninterrupted period of operation of 1.5 hours, it was found that neither the electrodes nor other parts of the furnace had undergone corrosion or damage of any other kind.

The principal operating parameters and the results obtained in examples 1, 2, 3, 5 and 6 have been summarized in table 2 hereafter, showing the advantages which can be obtained with the method according to the invention, in the absence of hydrogen, as compared to the results obtained with the prior methods, as described in examples 1 and 2.

It is possible to obtain comparatively increased yields with the two reacting substances, in addition to the advantage of a lower gas consumption for the formation of the plasma and a low energy consumption per kg of product obtained.

Moreover, the commodious use of graphite as the primary anode material eliminates the risk of chemical corrosion effects.

Moreover, the powders produced often have better characteristics of resistance to oxidation, at least in the case of titanium carbide.

Furthermore, the method according to the invention can be used to prepare other products by carrying out reactions using halides of metals or of metallides.

In fact, these halides, when injected into the rare gas plasma, which is introduced at limited rates, very easily produce reactive fluid dynamic masses with a high thermal content and a strong concentration of reacting substances which, when injected in turn with other reacting substances, provide better conditions for the reaction to evolve in the desired direction.

Finally, the method according to the invention is able to prepare other ceramic and nonceramic products, as well as metallic and cermet products.

TABLE 1**Oxidation of TiC in a current of oxygen**

| Type of product | Granulometry | Start of oxidation | End of oxidation | Increase in % by weight |
|------------------------------------|---------------|--------------------|------------------|-------------------------|
| TiC (carbo-thermal method) | > 1/ μ | 400° C | 910°C | 33.2 |
| TiC (argon-hydrogen plasma method) | ~ 0.12/ μ | 300°C | 470°C | 29.5 |
| TiC (argon plasma method) | ~ 0.03/ μ | 390°C | 900°C | 15.5 |
| Theoretical increase % = 33.2 | | | | |

TABLE 2
Principal parameters of the method

| Example | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 |
|--|-----------------------------|---|---|---|---|
| Type of reactor | Classical with cooled anode | Per the method of the prior application | Per the method of the prior application | Per the method of the prior application | Per the method of the prior application |
| Magnetic field coil | None | of ordinary type | of ordinary type | of ordinary type | of ordinary type |
| Capacity in the plasma arc (kW) | 45 | 15 | 15 | 15 | 20.5 |
| Anode material | Cu (cooled) | W (graphite coating) | W (graphite coating) | W (graphite coating) | Graphite |
| Concentration of reacting substances in the injected plasma, % by volume | 14.8 | 4.3 | 21.5 | 21.5 | 66,5 |
| Molecular ratio $\text{TiCl}_4/\text{CH}_4$, % | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| TiC yield in relation to TiCl_4 , in % | 51 | 98.8 | - | - | - |

TABLE 2 (continued)

| Example No. | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 |
|---|---------------------|------------------------------------|---------|---------|---------|
| TiC yield in relation to CH ₄ , in % | 51 | 98.8 | - | - | 95 |
| Hourly flow rate of TiC in kg/h | 1.39 | 0.472 | - | - | 2.5 |
| Energy consumption per unit of product in kWh/kg of TiC | 32.3 | 31.8 | - | - | 8.2 |
| Consumption of hydrogen (as plasma-forming gas) per unit of product in Nm ³ /kg of TiC | 8.45 | 14.00 | 0 | 0 | 0 |
| Consumption of argon (as plasma-forming gas) per unit of product: Nm ³ /kg of TiC | 0 | 2.75 | - | - | 0.4 |
| Gas used to form the plasma | 100% H ₂ | 16.55 % A 83.5 % H ₂ | 100 % A | 100 % A | 100 % A |

TABLE 2 (continued)

| Example No. | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 |
|---|------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Ratio NI/h to kW between the gas used to form the plasma and the power applied to the arc | 262 | 527 | 87 | 87 | 48.6 |
| Possibility of using a graphite anode | no | no | specific | specific | specific |
| Resistance of a graphite anode | impossible | very bad | excellent | excellent | excellent |

PATENT CLAIMS

1 - Plasma arc method for the production of powders of various chemical products from endothermal reactions, characterized in that it consists in carrying out, in a furnace with an anode function without dissipative cooling, operations consisting in forming a chemically reactive fluid dynamic mass with a high thermal content and a strong concentration of reactive substances, by injection into the electron column of the plasma arc of a rare gas, of at least one reacting substance chosen from among the halides of metals and of metallides that are injected with a mixing effect by a throttling injection and mixing nozzle, electrically insulated; bring about the electronic condensation of said mass inside an anode with a primary nozzle without dissipative cooling device; and, finally, injecting into said electronically condensed mass the remainder of said reacting substances that are necessary to accomplish what is considered to be the primary chemical reaction.

2 - Method per Claim 1, characterized in that the overall volume of the reacting substances is equal to or greater than 20% of the total aeriform volume formed by the total volume of the reactive substances correctly added to the volume of rare gas which pilots and stabilizes the plasma arc itself.

3 - Method per Claim 1 or 2, characterized in that the electronic condensation of said mass occurs inside a primary anode in the form of a nozzle without forced dissipative cooling, said nozzle-formed anode being either of tungsten or graphite.

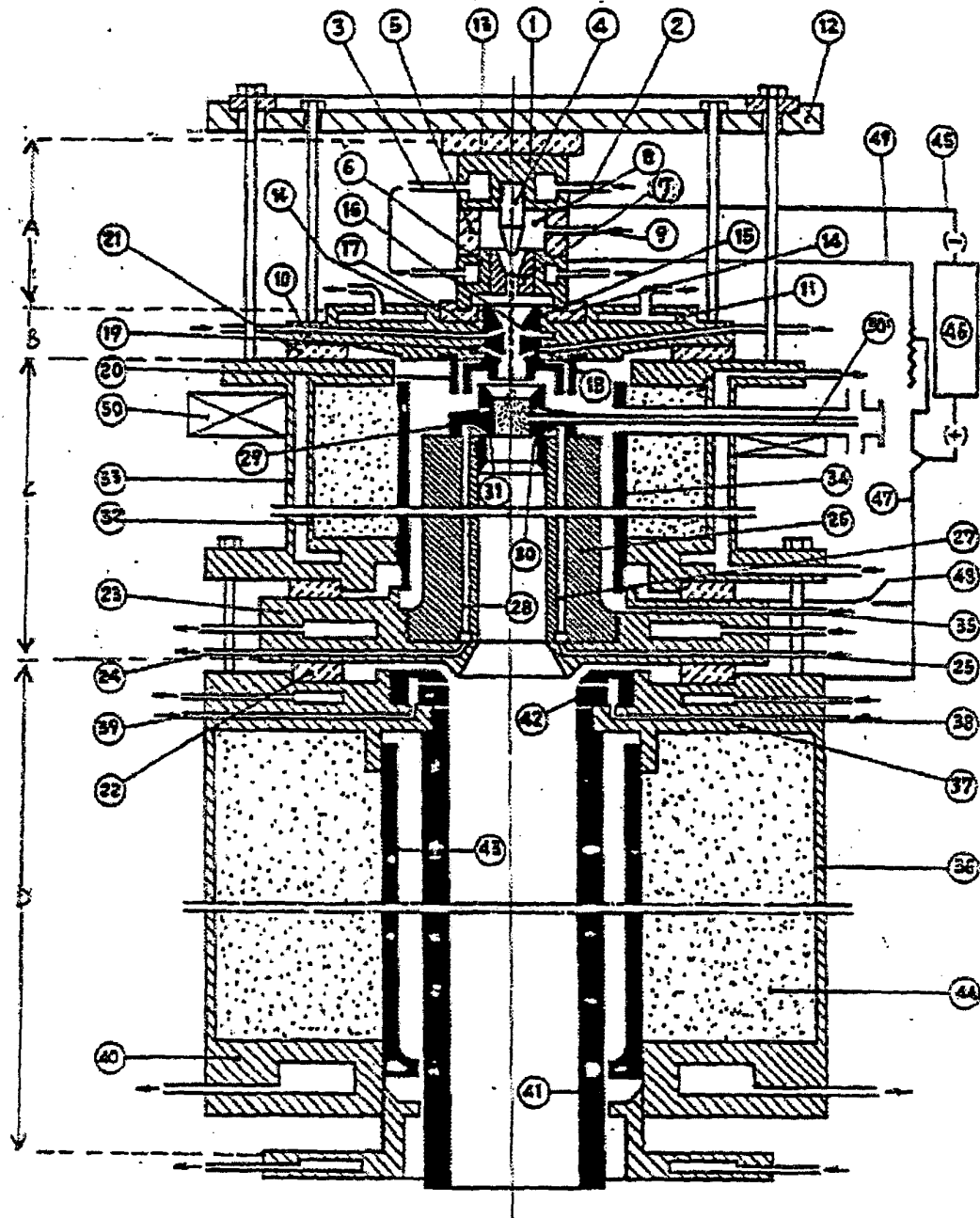
4 - Method according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the electronic condensation of said mass is done in a primary anode in the form of a nozzle, preferably made of graphite.

5 - Method according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that, in the final injection of one or more reacting substances into said fluid dynamic mass already electronically condensed inside the primary nozzle-shaped anode, one mixes, into one or more reacting substances, powders which play the role of nucleation and growth cores, that is, dispersion agents, and said powders may be chemically identical to or different from the product which the primary reaction is supposed to product.

6 - Method according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that the powder produced by the primary chemical reaction is subjected, in the function of nucleation and growth cores for a composite material, to a subsequent reaction developed by the chemical and/or physical interaction of one or more reacting substances introduced into a zone of the furnace situated beneath the zone in which the primary reaction takes place.

7 - Method according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that it consists, furthermore, in using hydrogen only as a reacting substance of the chemical reaction, said hydrogen being injected into the fluid dynamic mass after the latter has been electronically condensed inside the primary nozzle-shaped anode.

PLATE



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 341 389

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 77 04530

⑤④ Procédé de production de poudres de produits céramiques, métalliques ou similaires par arc au plasma.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). B 22 F 9/00; H 05 H 1/26.

②② Date de dépôt 17 février 1977, à 15 h 26 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Italie le 17 février 1976, n. 20.241 A/76, au nom de la demanderesse.*

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 37 du 16-9-1977.

⑦① Déposant : Société dite : MONTEDISON S.P.A., résidant en Italie.

⑦② Invention de : Giancarlo Perugini et Enzo Marcaccioli.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne un procédé électro-thermique de préparation de poudres de carbures ou de nitrures ou métallocéramiques (cermet) dans un four à arc au plasma, avec une fonction d'anode sans refroidissement dissipateur.

- 5 Il est connu que dans des conditions identiques de contenu énergétique (enthalpie), un plasma produit par un gaz qui est monoatomique dans des conditions normales (gaz rare ou noble) est à une température qui est de loin supérieure à celle d'un plasma pro-
- 10 duit par un gaz consistant en des molécules biatomiques (gaz ordinaires). En fait, à 80 kcal/mole la température moyenne du plasma d'hydrogène est 3 880°K tandis que la température moyenne du plasma d'argon est 11 000°K.

- Dans les dispositifs générateurs de plasma avec des électrodes non consommables, le fonctionnement continu est assuré
- 15 par un refroidissement puissant appliqué aux électrodes elles-mêmes. Dans les dispositifs à arc en courant continu, l'électrode positive, ou anode, est celle qui reçoit le faisceau d'électrons de l'arc au plasma ; en raison de la très haute température développée, ce dernier détermine dans la zone d'anod
- 20 qu'il rencontre des valeurs très élevées de densité d'énergie. Dans le but d'éviter la fusion, particulièrement de l'anode, un fort refroidissement est prévu, par exemple au moyen d'un circuit de réfrigération forcée, la plupart du temps par de l'eau.

- 25 Cette nécessité impose dans les générateurs de plasma des pertes d'énergie qui peuvent atteindre jusqu'à 50 % et davantage dans le cas de plasma de gaz rares, et 25 % et davantage dans le cas de plasma de gaz ordinaires, par rapport à l'énergie totale appliquée à l'arc au plasma.

- 30 En raison du phénomène de réassociation atomique qui régénère les molécules initiales, les plasmas de gaz non rares offrent une plus longue durée utile thermiquement tandis que, au contraire, les plasmas de gaz rares, et pour la raison opposée, présentent une décroissance thermique plus rapide.

- 35 Pour les applications à des réactions chimiques dont le pouvoir de réaction impose la fourniture de chaleur et de températures élevées, un intérêt particulier a été porté sur les plasmas de gaz ordinaires. Plus particulièrement, les plasmas d'hydrogène ont été expérimentés et utilisés dans des systèmes dans

lesquels, en plus de pertes mineures d'énergie et de la plus lente décroissance du niveau thermique, il est intéressant d'utiliser les propriétés réductrices de l'hydrogène vis-à-vis des substances réagissantes, comme dans le cas de la réaction entre
5 TiCl_4 et un hydrocarbure halogéné, comme par exemple COCl_4 , pour obtenir TiC .

Dans ces processus antérieurs, les tentatives faites pour utiliser des anodes en graphite ont échoué car, dans les plasmas d'argon, la haute température dans la zone d'impact de l'arc au
10 plasma entraîne une vaporisation du graphite tandis que, dans les plasmas d'hydrogène, il se produit une corrosion chimique du graphite en raison de la formation d'hydrocarbures.

Par conséquent, le réacteur au plasma généralement utilisé est un réacteur au plasma d'hydrogène avec des électrodes métalliques protégées par un circuit de refroidissement forcé par
15 de l'eau.

Dans le cas de produits qui sont plus difficiles à obtenir sur le plan thermodynamique, par exemple TiC , il arrive que la conversion des corps réagissants soit faible, avec une consommation spécifique élevée du gaz produisant le plasma, ainsi que
20 de l'énergie électrique nécessaire à l'arc au plasma, pour chaque kilogramme de produit obtenu.

En outre, les procédés antérieurs se caractérisent par une faible concentration du volume total des corps réagissants par rapport au volume total du système gazeux (gaz de formation du
25 plasma + gaz des corps réagissants injectés).

L'invention a donc pour but de proposer un procédé électrothermique perfectionné qui élimine les inconvénients et les limitations des procédés antérieurs.

30 Ce résultat est obtenu grâce au fait que les carbures préparés dans un plasma d'argon, sur le plan économique, conviennent mieux et possèdent de meilleures caractéristiques de résistance à l'oxydation à haute température que les carbures préparés dans un plasma d'hydrogène.

35 Il a en outre été remarqué qu'il était non seulement possible d'utiliser du graphite pour l'anode principale sans que cette dernière subisse d'usure par vaporisation ou sublimation dans un plasma d'argon, mais également que, malgré la très haute température du plasma d'argon, il était possible d'utili-

ser non seulement des anodes de graphite mais également des anodes de tungstène non refroidies sans que ces dernières subissent de dommages.

Tous ces avantages sont obtenus en pratique par un procédé à l'arc au plasma pour la production de poudres de différents produits chimiques, selon des réactions endothermiques, ce procédé consistant, selon l'invention, à réaliser dans un four avec une fonction d'anode sans refroidissement dissipateur, et en fonctionnement continu, les phases opérationnelles suivantes qui consistent :

a) à former une masse fluïdo-dynamique chimiquement réactive avec une haute teneur calorique et une concentration élevée de substances réagissantes, par injection dans l'arc au plasma électronique d'un gaz rare, d'un ou plusieurs halogénures d'un ou plusieurs métaux ou d'un ou plusieurs métalloïdes qui passent par une buse d'étranglement-injection-mélange disposée dans un état d'isolement électrique ;

b) à condenser cette masse fluïdo-dynamique dans une anode principale en forme de buse sans système de refroidissement dissipateur ou forcé; et enfin

c) à injecter dans cette masse (condensée électroniquement) le reste d'un ou plusieurs corps réagissants, qui sont nécessaires pour réaliser la réaction chimique considérée.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir les résultats positifs précités grâce au fait que l'hydrogène, en tant que gaz de formation de plasma, est remplacé par un gaz rare comme par exemple de l'argon ou de l'hélium, de préférence de l'argon, et grâce en même temps à l'utilisation d'un four avec une fonction d'anode d'un type de celui décrit dans la demande de brevet en Italie N° 20242 du 17.02.1976 pour "four à arc à plasma avec fonction d'anode sans refroidissement dissipateur, comme réacteur chimique pour hautes températures", dans lequel il est même possible d'utiliser du graphite comme matière anodique pour supporter la condensation électronique de l'arc au plasma.

En variante, il est possible d'utiliser un métal réfractaire tel que le tungstène, bien qu'en général la préférence soit donnée à l'utilisation du graphite dans les conditions opérationnelles du procédé selon l'invention.

Les avantages du procédé selon l'invention sont obtenus en opérant de manière à obtenir, en une première phase, un taux calorique élevé et une forte concentration des substances réactives d'un corps réagissant, en injectant un ou plusieurs halo-

génures de métaux ou de métalloïdes dans le plasma de gaz rare, de manière à obtenir une masse fluïdo-dynamique réagissant chimiquement. Dans une seconde phase, après avoir réalisé la condensation électronique correspondante de l'arc à l'intérieur
5 d'une anode principale en forme de buse, un ou plusieurs corps réagissants sont injectés sur cette masse pour obtenir la réaction chimique considérée.

Le procédé est mis en oeuvre en pratique en l'absence de l'hydrogène non imposée par la stoechiométrie de la réaction
10 chimique considérée et en présence de quantités limitées d'un gaz rare, de manière que la concentration de départ des corps réagissants, c'est-à-dire avec une réaction non encore terminée et à l'état froid, par rapport au système gazeux total (gaz de plasma et gaz réagissants) soit égale ou supérieure à 20 % en
15 volume.

L'hydrogène réagissant possible peut être introduit à tout débit au-dessous de la zone anodique où se produit la condensation de la décharge électronique de l'arc au plasma.

Les avantages de ce procédé par rapport aux procédés antérieurs sont :

- de plus grandes valeurs de conversion des corps réagissants ;
 - dispersions thermiques plus faibles et, par conséquent, un plus grand rendement énergétique impliquant une plus faible
25 consommation d'énergie par kilogramme de produit obtenu ;
 - production plus élevée ;
 - plus faible consommation du gaz formant le plasma par quantité unitaire de produit obtenu ;
 - meilleures caractéristiques granulométriques des poudres
30 ainsi produites ;
 - rapport plus faible entre le gaz utilisé pour former le plasma et la puissance appliquée à l'arc ;
 - plus grande longévité de la cathode, en raison du fait qu'elle est maintenue dans une atmosphère d'argon seulement.
- 35 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description qui va suivre.

Au dessin annexé, donné uniquement à titre d'exemple nullement limitatif, la figure unique est une coupe axiale d'un
40 appareil qui convient particulièrement pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

L'appareil représenté ne fait pas l'objet de l'invention, car il consiste en un appareil classique à arc au plasma d'hydrogène combiné en série avec un four perfectionné, d'un type déjà connu.

5 Sur la figure, le générateur classique de plasma est représenté par la partie indiquée - A - tandis que le four à arc au plasma mentionné ci-dessus comprend l'ensemble des parties indiquées par - B - C - D -.

10 Le générateur de plasma comporte donc une section cathodique 1 munie d'un dispositif de refroidissement comprenant une cavité annulaire avec une entrée 2 et une sortie 3 pour l'eau de refroidissement ; une cathode en tungstène 4 interchangeable, enfermée dans un élément tubulaire 5 isolant de l'électricité ;
15 une section anodique 6 avec un dispositif de refroidissement par l'eau similaire à celui du compartiment cathodique ; une buse anodique 7 en cuivre interchangeable ; une chambre 8 de générateur d'arc au plasma et de soufflage avec une entrée 9 pour le gaz produisant le plasma.

20 Tous les éléments 1 à 9 sont enfermés entre une collerette support 10 munie d'un système de refroidissement 11 et la plaque d'accouplement 12 opposée ; ces éléments sont disposés entre un disque 13 isolant de l'électricité et un anneau 14 d'accouplement et d'étanchéité, également isolant.

25 En pratique, l'ensemble de la partie - A - se trouve entre la plaque 13 et l'anneau isolant 14. La collerette support 10 comprenant une cavité annulaire 11 pour l'eau de refroidissement forme l'élément d'accouplement avec le four et sa fonction d'anode qui, comme cela a été mentionné ci-dessus, comporte toutes les parties désignées par - B - C - D -.

30 Ce four comporte, dans la partie -B-, une buse 15 d'étranglement d'injection et de mélange de la colonne électronique de l'arc au plasma, faite en graphite et isolée électriquement. Le four est muni d'une première série de buses d'injection 16 disposées tangentiellement de manière à produire un tourbillon, et qui sont
35 branchées sur une cavité de distribution 17 ; et une seconde série de buses 18, également disposées tangentiellement et branchées sur une cavité d'alimentation 19, comme la cavité 17, pour l'introduction du gaz réactif plasmogène additionné ou non à un ou plusieurs corps réagissants.

Un cylindre de graphite 20 remplit la fonction d'un écran pour la buse 15.

La tête anodique principale, ou partie -C-, est enfermée entre deux anneaux isolants 21 et 22 et elle est supportée par une collerette de base 23 comprenant une cavité annulaire de refroidissement et deux entrées 24 et 25 pour un ou plusieurs corps réagissants. Sur la collerette 23 est fixée un tube anodique 26 en graphite avec deux trous ou canaux 27 et 28 pour l'introduction de la matière injectée, ces canaux étant respectivement branchés sur les entrées 24 et 25. Au sommet du tube anodique 26 est vissée une anode principale 29 en tungstène, munie d'une première buse d'injection 30 alimentée par le canal longitudinal d'entrée 25 et une seconde buse 31 alimentée par le canal 24. En outre, une buse 30' d'injection radiale est prévue.

Le tube anodique 26 et l'anode correspondante 29 sont enfermés entre deux manchons cylindriques 32 et 33 en métal dont le volume d'air forme une cavité cylindrique refroidie par l'eau ; le tube anodique 26 est entouré par un cylindre de graphite 34 remplissant la fonction d'écran, tandis que le volume d'air ou la cavité entre le cylindre 34 et le manchon 32 est rempli d'une matière graphitée spongieuse, isolante ou non conductrice, de noir de carbone de laine de graphite.

La référence 35 désigne l'entrée du gaz réactif produisant du plasma additionné ou non à un ou plusieurs corps réagissants dirigés vers le four.

La section d'extrémité du four, ou section -D-, consiste en un corps cylindrique 36 fermé en haut par une collerette 37 qui contient un système de refroidissement avec deux entrées 38 et 39 pour des corps réagissants ou pour les matières injectées au centre du four, et en bas par une collerette d'étanchéité 40 munie d'un dispositif de refroidissement par l'eau. Au centre du corps 36 est disposé un tube de graphite 41 avec un anneau supérieur isolant 42 en graphite, de forme telle qu'il constitue des buses servant à injecter dans le tube 41 les corps réagissants ou les matières amenées par les conduites 38 et 39.

Un cylindre de graphite 43 remplit la fonction d'écran tandis qu'une matière isolante 44 est intercalée entre la surface intérieure du corps cylindrique 36 et le cylindre 43.

L'appareil comporte enfin des connexions d'alimentation électrique, comprenant un conducteur cathodique 45, un conducteur 46 d'alimentation en courant continu, un conducteur anodique 47, un commutateur auxiliaire 48, un conducteur 49 d'anode pilote
5 auxiliaire et un enroulement 50 de champ électromagnétique.

Une condition de résistance et de rendement particuliers de ce four est obtenue quand les gaz qui sont introduits dans le plasma par la buse d'étranglement 15 subissent une forte rotation, et/ou quand la dernière partie de la colonne d'arc au plasma
10 est déformée radialement ou vrillée.

Une autre condition favorable est obtenue par la rotation de l'arc au plasma par rapport à la surface du tube anodique 26 sur lequel la décharge est condensée ; cette rotation peut être obtenue par l'application d'un champ magnétique. Ce champ magné-
15 tique peut être développé de la même manière que selon la technique antérieure, ou produit automatiquement par le courant anodique lui-même dans l'enroulement 50.

Ce four représente un dispositif à arc au plasma dans lequel un tube avec une fonction anodique 26 est utilisé dans des
20 conditions d'isolement.

Le tube 26 avec une fonction anodique supporte une anode 29 sur la buse de laquelle l'arc au plasma se condense électro-
niquement.

Le procédé selon l'invention consiste essentiellement à pro-
25 duire, en amont de l'anode 29 qui n'est pas refroidie et qui peut être faite en tungstène ou en graphite, une masse fluiddynamique réactive chimiquement avec une teneur thermique élevée et une forte concentration en substances réagissantes.

Cette masse est obtenue en injectant dans le plasma de gaz
30 rare (argon) un ou plusieurs corps réagissants consistant en un ou plusieurs halogénures de métal ou de métalloïde. Le plasma au gaz rare est produit initialement par un générateur classique de plasma constitué par les éléments désignés par 1 à 9 dans la section -A- de la figure.

35 La masse fluiddynamique réactive chimiquement est produite par l'injection précitée, qui est effectuée et conduite par la section -B- qui comprend la buse 15 d'étranglement, d'injection et de mélange ; la section -B- remplit la triple fonction d'étrangler l'arc au plasma dans la buse 15, d'injecter

dans celui-ci par les buses 16 et 18 d'injection tangentielle un ou plusieurs corps réagissants consistant de préférence en des halogénures de métaux ou de métalloïdes, et de leur imprimer un effet de mélange par tourbillon, grâce au mouvement de tourbillon imprimé aux corps réagissants par l'injection tangentielle par les buses 16 et 18.

L'injection du premier type de corps réagissants, particulièrement les halogénures, permet, entre autres, d'exciter l'arc au plasma avec une plus grande valeur d'absorption de tension.

En fait, il est connu que le plasma d'argon, pour une intensité donnée du courant électrique, produit une faible chute de tension avec la limitation qui en résulte de la valeur de la puissance électrique engagée dans l'arc. Par conséquent, la masse fluïdo-dynamique ainsi formée et excitée possède une teneur thermique élevée et une forte concentration des substances réagissantes après l'échange élevé d'impacts se produisant entre la colonne d'électrons de l'arc et les substances chimiques qui y sont injectées. En même temps, le gaz rare, de préférence de l'argon, guide et stabilise l'arc au plasma lui-même.

A l'intérieur de la buse de l'anode principale 29, les électrons du courant d'arc, disposés à l'intérieur de la masse fluïdo-dynamique réagissant chimiquement, se condensent eux-mêmes en fermant le circuit d'alimentation de l'arc au plasma. Dans la partie inférieure de l'anode 29, par la buse 30 d'injection radiale et par les buses inclinées 30 et 31, un ou plusieurs corps réagissants du second type, par exemple CH_4 , H_2 , NH_3 , etc., peuvent être injectés, comme l'impose la stoechiométrie de la réaction principale, afin de la distinguer d'autres réactions qui peuvent s'y superposer.

Sur la masse fluïdo-dynamique privée des électrons du courant électrique qui ont été absorbés par la condensation d'anode, les corps réagissants du second type, grâce à la forte teneur thermique et à la concentration élevée des substances chimiques activées, trouvent des conditions de réaction, en ce qui concerne les aspects thermodynamiques ainsi que les aspects cinématiques.

Les buses 30 et 31 sont utilisées pour injecter, comme cela a été mentionné ci-dessus, le second type de corps réagissants, par exemple H_2 , NH_3 , etc., dont le préchauffage dans les canaux

d'entrée 27 et 28 du tube d'anode 26 est avantageux pour la réaction chimique qu'il y a lieu d'obtenir.

Au contraire, la buse radiale 30 est utilisée lorsqu'un ou plusieurs corps réagissants du second type, par exemple CH_4 , C_2H_2 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$, etc., n'imposent qu'un léger préchauffage, afin d'éviter que ces corps ne se décomposent avant d'entrer en contact, et par conséquent en réaction, avec la masse fluïdo-dynamique réactive chimiquement.

Bien entendu, l'anode principale 29 peut avoir des formes différentes et peut être faite en graphite et/ou en tungstène, bien que le graphite soit la matière préférable.

Par ailleurs, le procédé décrit ci-dessus se caractérise, en plus de l'absence de l'hydrogène qui n'est pas imposée par la stoechiométrie de la réaction chimique considérée, par une quantité limitée de gaz rares par rapport à la quantité des corps réagissants, de sorte que la concentration initiale de ces derniers, considérée à l'état de réaction encore incomplète et à froid, est d'au moins 20 % en volume par rapport au système gazeux total, à savoir le gaz du plasma avec les corps réagissants du premier type et les corps réagissants du second type.

Si la réaction principale nécessite de l'hydrogène comme corps réagissant, ce dernier est injecté de toute manière au-dessous de la zone anodique, où se produit la condensation de la décharge électronique de l'arc au plasma.

Le procédé selon l'invention offre le grand avantage d'une plus forte concentration des corps réagissants, plus de 20 % en volume, par rapport au système gazeux total, à savoir le gaz du plasma, les corps réagissants du premier type et les corps réagissants du second type.

L'excitation de l'arc au plasma de gaz rare peut aussi être obtenue en injectant dans le plasma un ou plusieurs corps réagissants du second type, par exemple CH_4 , C_2H_2 , NH_3 , etc., mais la masse fluïdo-dynamique ainsi obtenue présente un plus faible pouvoir de réaction chimique, avec d'autres inconvénients comme par exemple un bouchage facile des buses de l'anode principale.

Par conséquent, l'excitation de l'arc au plasma de gaz rare se fait de préférence en y injectant un ou plusieurs corps réagissants du premier type, ou des halogénures d'un ou plusieurs métaux et/ou d'un ou plusieurs métalloïdes.

D préférence, le procédé selon l'invention est mis en oeuvre en utilisant un support anodique 26 tubulaire en graphite et une anode principale 29 également en graphite munie de buses d'injection 30' et/ou 30 et 31.

- 5 Les buses d'injection permettent d'introduire, avec les corps réagissants gazeux ou vaporisables, une ou plusieurs substances solides en poudre fine, afin d'atteindre l'un des deux

De préférence, le procédé selon l'invention est mis en oeuvre en utilisant un support anodique 26 tubulaire en graphite et une anode principale 29 également en graphite munie de buses d'injection 30' et/ou 30 et 31.

- 5 Les buses d'injection permettent d'introduire, avec les corps réagissants gazeux ou vaporisables, une ou plusieurs substances solides en poudre fine, afin d'atteindre l'un des deux buts qui sont spécifiés ci-après.

- Le premier de ces buts consiste à utiliser la poudre injectée comme un agent de nucléation et germes d'accroissement pour obtenir par exemple des poudres de plus grande dimension granulaire. Dans ce cas, la poudre injectée est chimiquement identique à la poudre produite par la réaction principale. Cette technique offre la possibilité de déterminer la granulométrie des poudres, par exemple de carbures ou de nitrures de métaux comme TiC , Si_3N_4 , B, etc.

- Le second but consiste à utiliser la poudre injectée comme un agent de dispersion par rapport à la poudre produite par la réaction principale. Dans ce cas, la ou les poudres injectées sont chimiquement différentes de celles produites par la réaction principale. Il est ainsi possible d'obtenir des compositions de cermet dans lesquelles une phase diffère d'une seconde phase, par exemple $TiC-Ni$.

- Evidemment, d'autres séries d'injecteurs 30', 30 et 31 peuvent être placés à une hauteur intermédiaire du tube anodique 26 dans le cas où cela est imposé par le type de poudre injectée.

- En outre, le procédé selon l'invention permet d'utiliser la poudre produite par la réaction chimique principale avec la fonction de noyau de germination et de croissance de la matière composite, si cette poudre est soumise à une réaction suivante.

- Cette réaction suivante peut être développée par une réaction chimique et/ou physique d'un ou plusieurs corps réagissants introduits dans une zone du four située au-dessous de celle où la réaction principale se produit.

Les corps réagissants nécessaires pour la réaction suivante sont introduits, seuls ou en mélange, par les conduites 38 et 39 communiquant respectivement avec les buses d'injection disposées d'une manière appropriée dans l'anneau de graphite 42.

Le procédé selon l'invention convient particulièrement pour des réactions endothermiques à haute température, par exemple celles associées avec la fabrication d :

- les carbures céramiques, par exemple : TiC , SiC , Cr_3C_2 , B_4C , TaC , WC , MoC , NbC , etc. ;
- les carbures céramiques mélangés par exemple : $WC-MoC$, $WC-TaC$, $WC-TaC-MoC$, etc. ;
- les nitrures céramiques, par exemple : Si_3N_4 , TiN , etc. ;
- les borures métalliques, par exemple : TiB_2 , ZrB , CrB , etc. ;
- des métaux, par exemple : B , Ni , Mo , Cr , Ti , Si , etc. ;
- des chlorures métalliques, par exemple : $TiCl_3$ par réduction partielle de $TiCl_4$;
- des produits intermétalliques par exemple : $Si-Mo$;
- des cermets, par exemple : métaux-carbures-céramiques ;
- des produits composites, par exemple : Si_3N_4 - nickel ;
- des produits organiques, par exemple de l'acétylène ;
- des produits inorganiques, par exemple de l'acide cyanhydrique.

Les produits qui peuvent être obtenus selon ce procédé, même à l'état de poudres d'une grosseur inférieure au micron, ne sont pas pyrophoriques.

Six exemples seront donnés ci-après, à titre non limitatif, à savoir le premier selon la technique antérieure, et le second déjà décrit par ailleurs à propos d'un four avec une fonction anodique.

Exemple 1 :

Cet exemple concerne la préparation de TiC à partir de $TiCl_4$ et CH_4 dans un plasma d'hydrogène selon le procédé et l'équipement connus et, plus précisément, dans l'appareil représenté par la partie -A- du dessin, dans lequel deux bus sont prévues pour l'injection des corps réagissants, une dans la buse anodique 7 et l'une radialement au-dessous de l'anode 7. Cet exemple a été considéré sur deux essais dont les conditions opérationnelles étaient les suivantes :

Dans le premier cas :

Intensité du courant électrique
Puissance électrique totale

115 ampères
11,5 kW

| | | |
|----|---|----------------------------------|
| | Tension d'arc | 100 volts |
| | Vitesse d'introduction du gaz d'ar (hydrogène) | 1 500 NL/h |
| | Température du plasma à la sortie de l'anode 7 | 3 300°C |
| 5 | Distance entre l'injecteur et l'avant de l'anode 7 | 1,5 cm |
| | Mélange gazeux introduit dans l'injecteur de l'anode 7 : | |
| | TiCl ₄ | 0,36 kg/h (égal à 42,5 NL/h) |
| 10 | CH ₄ | 84,0 NL/h (égal à 0,06 kg/h) |
| | Rapport moléculaire $\frac{\text{TiCl}_4}{\text{CH}_4}$ | $\approx 0,50$ |
| | Produit obtenu - TiC | 0,102 kg/h |
| 15 | Conversion théorique par rapport à TiCl ₄ | 89,6 % |
| | Conversion théorique par rapport à CH ₄ | 45,5 % |
| | Concentration des corps réagissants (TiCl ₄ + CH ₄) dans le plasma injecté (H ₂ + TiCl ₄ + CH ₄) : | |
| 20 | $\frac{42,5 + 84}{42,5 + 84 + 1500} \cdot 100 =$ | 7,8% en volume |
| | Consommation d'énergie (kWh) par kg de TiC | 112,8 kWh/kg |
| | Dans le second cas : | |
| | Puissance totale | 45 kW |
| 25 | Alimentation du gaz (hydrogène) | 11 760 NL/h |
| | Corps réagissants injectés : | |
| | TiCl ₄ | 8,64 kg/h (égal à 1020 NL/h) |
| 30 | CH ₄ | 1020 NL/h (égal à 0,728 kg/h) |
| | Rapport moléculaire $\frac{\text{TiCl}_4}{\text{CH}_4}$ | 1,0 |
| | Concentration des corps réagissants (TiCl ₄ + CH ₄) dans le plasma injecté (H ₂ + TiCl ₄ + CH ₄) : | |
| 35 | $\frac{1020 + 1020}{1020 + 1020 + 11760} \cdot 100 =$ | 14,8% en volume |

Conversion théorique (par rapport à :

$TiCl_4$ et CH_4)

51 %

Rendement horaire en TiC

1,39 kg/h

Consommation d'énergie (kWh) par kg de TiC

32,3 kWh/kg

Nl = litres dans les conditions normales.

5

Exemple 2 :

Il concerne la préparation de TiC à partir de $TiCl_4$ et CH_4 injectés dans un plasma d'hydrogène (83,5 % en volume avec 16,5 % en volume d'argon) en utilisant l'équipement de la demande antérieure précitée.

Dans ce cas, une anode préparée de la manière suivante a été utilisée. Un noyau cylindrique en graphite avec deux diamètres et deux hauteurs ($\phi = 18$ et $h = 56$ mm ; $\phi = 12$, $h = 7$ mm), a été recouvert selon un procédé de pulvérisation de plasma avec une couche de tungstène dont la surface externe a été meulée à $\phi = 22$ mm sur toute la hauteur. Le noyau de graphite a été percé à $\phi = 15$ mm sur une hauteur de $h = 56$ mm et à $\phi = 9$ mm pour $h = 7$ mm. Ceci a permis d'obtenir une anode principale du type composite consistant en du tungstène recouvert complètement par une couche de graphite d'une épaisseur de 1,5 mm.

Cette anode a été vissée et bloquée sur un support de graphite 26 ; ce dernier était de forme plate avec une épaisseur minimale de 7 mm et un diamètre de 20 mm, en transférant sur ce support les trous d'injection 30 et 31 de la position initiale à la partie inférieure de l'anode principale 29. Les nouveaux trous 30, 31 dans leur nouvelle position par rapport à la figure faisaient un angle de 45° par rapport à l'axe du four en communiquant avec les entrées 24, 25 par les canaux 27, 28.

La bobine 50 est d'un type courant, excitée par un courant alternatif et dont le nombre de spires est tel qu'elle développe un champ magnétique de 1000 gauss.

La connexion avec le pôle positif du générateur 46 de courant électrique a été établie en fermant le commutateur 48 et en déconnectant le conducteur 47 de la collerette 37.

La tête de l'anode principale 29 a été placée à une distance d'environ 25 mm de l'avant de la buse d'anode auxiliaire ou pilote 7, l'étrangleur-mélangeur 15 étant fait de graphite avec un diamètre minimal $\phi = 10$ mm et la pièce d'extrémité cylindrique formant écran étant disposée de manière à couvrir en-

viron les trois-quarts de la hauteur de l'anode principale 29.

Il en résulte une base du corps du four avec un tube intérieur 41 de graphite et avec un diamètre interne de 50 mm et une hauteur de 500 mm.

- 5 Ceci est suivi par un filtre du type à tissu résistant à la chaleur et par une installation de précipitation d'acide chlorhydrique pour les gaz en solution alcaline. Les conditions opérationnelles étaient les suivantes dans ce cas :

| | | |
|----|---|------------|
| 10 | Intensité totale du courant (à l'arc principal et à l'arc pilote) | 95 ampères |
| | Intensité du courant à l'arc pilote dans le circuit résistant | 10 ampères |
| | Tension d'arc | 158 volts |
| | Capacité totale nominale (puissance totale) | 15 kW |
| | Vitesse d'alimentation en gaz d'arc : | |
| 15 | Argon introduit par l'entrée de la tête classique | 1 300 Nl/h |
| | Hydrogène introduit par l'entrée 17 | 6 600 Nl/h |

- 20 L'alimentation en hydrogène a été faite par la cavité de distribution 17 et la série d'injecteurs 16 qui ont été disposés tangentiellement de manière à produire un tourbillonnement de l'hydrogène.

Alimentation en corps réagissants :

| | | |
|----|---|-------------|
| | TiCl ₄ par l'entrée 25 | 1,587 kg/h |
| | CH ₄ par l'entrée 24 | 178 Nl/h |
| 25 | Rapport moléculaire $\frac{\text{TiCl}_4}{\text{CH}_4} =$ | 1,0 |
| | Rendement horaire en TiC | 0,472 kg/h |
| | Conversion théorique par rapport à TiCl ₄ et CH ₄ | 98,8 % |
| | Consommation d'énergie (kWh) par kg de TiC | 31,8 kWh/kg |
| 30 | Concentration des corps réagissants : (TiCl ₄ + CH ₄) dans le plasma injecté (A + H ₂ + TiCl ₄ + CH ₄) : | |
| | $\frac{178 + 178}{178 + 178 + 1300 + 6600} \cdot 100 =$ | 4,3 % |

- 35 L'essai a duré 2 heures et 55 minutes à partir de l'allumage de l'arc au plasma. Les corps réagissants ont été injectés

dans le four après une période de 30 minutes, destinée au pré-chauffage du four par l'arc au plasma en action.

Dans les dernières 35 minutes, l'alimentation n corps réagissants a été interrompue et, par conséquent, la durée de la réaction entre les corps réagissants injectés a été d'1 heure et 50 minutes. A la fin de l'essai, les électrodes ont été contrôlées. La cathode était parfaitement conservée. L'anode principale avait perdu environ 80 % en poids sur l'épaisseur de graphite de 1,5 mm utilisée comme revêtement intérieur de l'anode en tungstène. Seule la partie inférieure où l'anode 29 est bloquée sur le support en graphite 26 avait conservé le revêtement initial en graphite de 1,5 mm.

La forte irradiation causée par la condensation électronique de l'arc au plasma en présence d'hydrogène atomique et ionique doit être doublement considérée comme provoquant la corrosion chimique du graphite avec la formation d'hydrocarbures.

En ce qui concerne le tungstène métallique de l'anode principale, il a été observé au contraire qu'il n'avait subi aucune altération et qu'il n'était pas endommagé bien qu'étant exposé à des conditions de fonctionnement particulièrement pénibles en l'absence des corps réagissants (ce qui, pour l'endothermicité de la réaction, entraîne une soustraction de chaleur non négligeable) aussi bien à la phase initiale qu'à la phase finale.

L'anode auxiliaire ou pilote 7 était parfaitement conservée.

Aucun phénomène de corrosion n'a été observé en ce qui concerne les parties en graphite concernées et correspondant aux éléments 26, 42 et 41.

Le TiC ainsi obtenu a été examiné aux rayons X et cette analyse n'a mis en évidence que les pics typiques de TiC cubique.

Exemple 3 :

Il concerne la préparation de TiC à partir de TiCl_4 et CH_4 dans un plasma exempt d'alimentation directe en hydrogène qui ne fait pas partie de la réaction stoechiométrique. Cette préparation est exécutée avec le même équipement que celui décrit dans l'exemple 2, dans lequel l'anode principale a été remplacée par une nouvelle anode de mêmes dimensions et de mêmes caractéristiques de constitution. Le comportement opérationnel de l'é-

quipement se caractérisait par le fait que l'entrée 18 et la série de buses 16 d'injection tangentielle recevaient du méthane au lieu de l'hydrogène, ce dernier étant complètement éliminé du processus. Au contraire, pour $TiCl_4$, le circuit d'alimentation par l'entrée 25 a été conservé inchangé.

Pour le reste, l'essai a été conduit d'une manière similaire à celle décrite en regard de l'exemple 2.

Aucun phénomène de corrosion n'a été détecté en aucune partie de l'équipement. Même le fourreau de graphite de 1,5 mm sur la paroi cylindrique intérieure de l'anode principale n'a pas été altéré, contrairement à ce qui s'était produit dans l'exemple 2.

Ceci montre que, en l'absence d'hydrogène et en utilisant comme gaz non réagissant (dans le cas de la réaction de préparation de TiC) un gaz rare comme l'argon, il apparaît que les électrodes, y compris l'anode principale 29, sont parfaitement conservées, bien que la quantité de gaz rare utilisée pour l'arc au plasma soit exceptionnellement faible, (à savoir $0,087 Nm^3/kWh$).

Le TiC ainsi obtenu a été examiné aux rayons X et cet essai n'a mis en évidence que les pics typiques de TiC cubique seul.

Exemple 4 :

Des essais thermo-gravimétriques ont été exécutés dans des fours classiques du type Tamman sur le TiC obtenu dans les exemples 2 et 3 ainsi que sur le produit obtenu par la méthode carbo-thermique ($TiO_2 + 2C \rightarrow TiC + CO$) afin d'examiner le degré de résistance à l'oxydation thermique et la mettre en relation avec le procédé de préparation adopté.

Les résultats obtenus sont indiqués sur le tableau 1. Ils mettent en évidence que la poudre de TiC , de grosseur inférieure au micron, préparée avec le procédé au plasma en l'absence d'hydrogène, et avec le réacteur décrit, présente une résistance remarquable, égale à celle du produit brut obtenu selon le procédé carbothermique, et une résistance beaucoup plus élevée que celle de la poudre de même grosseur obtenue avec le procédé au plasma dans l'hydrogène.

Etant donné qu'il est très important d'obtenir un produit avec une granulométrie très fine et également que ce produit présente une bonne résistance à l'oxydation thermique, il est

lair qu le produit obtenu selon le procédé au plasma sans hydrogène constitue une innovation intéressante par rapport à la technique antérieure.

Exemple 5 :

5 Il concerne la préparation de TiC à partir de $TiCl_4$ et CH_4 dans un plasma exempt de toutes sortes d'alimentations directes en hydrogène ne faisant pas partie de la stoechiométrie de la réaction. Cette préparation a été exécutée avec le même équipement que celui décrit dans l'exemple 2. Dans l'exemple présent,
10 la seule variante consiste à inverser les entrées de $TiCl_4$ et de CH_4 .

Plus particulièrement, $TiCl_4$ a été introduit par la cavité de distribution 17 et la série des injecteurs tangentiels 16, de manière à imprimer un mouvement de tourbillon dans la zone
15 d'émission du plasma d'argon.

Le CH_4 a été introduit par l'entrée 25, le canal 27 et la buse 30, disposés comme dans l'exemple 2. De même que le produit de l'exemple 3, le TiC obtenu s'avère pur à l'examen aux rayons X, tout en présentant une granulométrie inférieure au micron.

20 Exemple 6 :

Il concerne la préparation de TiC à partir de $TiCl_4$ et CH_4 dans un plasma exempt de toute alimentation directe en hydrogène ne faisant pas partie de la stoechiométrie de la réaction. Cette préparation a été exécutée avec l'équipement décrit en regard
25 du dessin annexé.

Cet équipement diffère de celui utilisé dans les exemples 2, 3, 4 et 5 en ce qu'une anode sur un support tubulaire d'une hauteur de 370 mm, comme le montre la figure, est montée à la place de l'anode 29 et du support 26 en graphite.

30 Le $TiCl_4$ a été introduit par la cavité de distribution 17 et par la série des injecteurs tangentiels 16 de manière à imprimer un mouvement de tourbillon dans la zone d'entrée dans le plasma d'argon.

Le CH_4 a été introduit par le tube 30' d'injection radiale
35 disposé perpendiculairement à l'axe du four.

Le TiC, obtenu dans une granulométrie inférieure au micron, s'est avéré pur à l'examen aux rayons X, comme le produit obtenu dans l'exemple 3.

Les conditions opérationnelles dans ce cas étaient les suivantes :

| | | |
|----|---|-------------------------|
| | Intensité totale du courant (à l'arc principal et à l'arc pilote) | 121 ampères |
| 5 | Intensité du courant à l'arc pilote dans le circuit 49 | 10 ampères |
| | Tension d'arc | 170 volts |
| | Capacité totale nominale (puissance totale) | 20,5 kW |
| | Vitesse d'alimentation du gaz d'arc : | |
| | Argon par l'entrée 9 de la tête classique | 1 000 Nl/h |
| 10 | TiCl ₄ introduit par l'entrée 17 | 8,33 Nl/h |
| | CH ₄ introduit par l'entrée 30' | 0,985 Nl/h |
| | Rapport moléculaire $\frac{\text{TiCl}_4}{\text{CH}_4}$ | 1,0 |
| | Production horaire de TiC : | 2,5 kg/h |
| 15 | Conversion théorique par rapport à l'alimentation en TiCl ₄ et CH ₄ | 95 % |
| | Consommation d'énergie en kWh par kg de TiC | 8,2 kWh/kg |
| | Concentration des corps réagissants (TiCl ₄ + CH ₄) dans le plasma injecté | |
| 20 | (A + TiCl ₄ + CH ₄) | |
| | $\frac{0,985 + 0,985}{0,985 + 0,985 + 1,0} \cdot 100 =$ | 66,6% en volume |
| | Consommation d'argon (Nm ³) par kg de TiC | 0,4 Nm ³ /kg |

- 25 Après une période de fonctionnement ininterrompue de 1,5 heure, il s'est avéré que ni les électrodes, ni d'autres parties du four n'avaient souffert de corrosion ou dommages de toute autre nature.

- 30 Les paramètres opérationnels principaux et les résultats obtenus dans les exemples 1, 2, 3, 5 et 6 ont été résumés dans le tableau 2 ci-après, en montrant les avantages pouvant être obtenus avec le procédé selon l'invention, en l'absence d'hydrogène, comparativement aux résultats obtenus avec les procédés antérieurs, comme décrits dans les exemples 1 et 2.
- 35 Il est possible d'obtenir des rendements élevés comparativement avec les deux corps réagissants, en plus de l'avantage

d'une plus faible consommation de gaz pour la formation du plasma et une faible consommation d'énergie par kg de produit obtenu.

En outre, l'utilisation commode de graphite comme matière d'anode principale élimine le risque de phénomènes de corrosion chimique.

En outre, les poudres produites présentent souvent de meilleures caractéristiques de résistance à l'oxydation, tout au moins en ce qui concerne le carbure de titane.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention peut être utilisé pour préparer d'autres produits faisant intervenir des réactions utilisant des halogénures de métaux ou de métalloïdes.

En fait, ces halogénures, lorsqu'ils sont injectés dans le plasma de gaz rare, qui est introduit à des taux limités, produisent très commodément des masses fluïdo-dynamiques réactives avec une haute teneur thermique et une forte concentration de substances réagissantes qui, lorsqu'elles sont à leur tour injectées avec d'autres substances réagissantes, confèrent à la réaction les meilleures conditions pour son évolution dans la direction voulue.

Enfin, le procédé selon l'invention permet de préparer d'autres produits céramiques et non céramiques ainsi que des produits métalliques et métallo-céramiques.

d'une plus faible consommation de gaz pour la formation du plasma et une faible consommation d'énergie par kg de produit obtenu.

En outre, l'utilisation commode de graphit comme matière d'anode principale élimine le risque de phénomènes de corrosion chimique.

En outre, les poudres produites présentent souvent de meilleures caractéristiques de résistance à l'oxydation, tout au moins en ce qui concerne le carbure de titane.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention peut être utilisé pour préparer d'autres produits faisant intervenir des réactions utilisant des halogénures de métaux ou de métalloïdes.

En fait, ces halogénures, lorsqu'ils sont injectés dans le plasma de gaz rare, qui est introduit à des taux limités, produisent très commodément des masses fluïdo-dynamiques réactives avec une haute teneur thermique et une forte concentration de substances réagissantes qui, lorsqu'elles sont à leur tour injectées avec d'autres substances réagissantes, confèrent à la réaction les meilleures conditions pour son évolution dans la direction voulue.

Enfin, le procédé selon l'invention permet de préparer d'autres produits céramiques et non céramiques ainsi que des produits métalliques et métallo-céramiques.

TABLEAU 1Oxydation de TiC dans un courant d'oxygène

| 5 | Type de produit | Granulométrie | Début d'oxydation | Fin d'oxydation | Augmentation en % en poids |
|----|---|-----------------|-------------------|-----------------|----------------------------|
| | TiC (procédé carbo-thermique) | $> 1/\mu$ | 400°C | 910°C | 33,2 |
| | TiC (procédé au plasma d'argon-hydrogène) | $\sim 0,12/\mu$ | 300°C | 470°C | 29,5 |
| | TiC (procédé au plasma d'argon) | $\sim 0,03/\mu$ | 390°C | 900°C | 15,5 |
| 10 | Augmentation théorique % = 33,2 | | | | |

TABLEAU 2

Paramètres principaux du procédé

| Exemple n° | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 |
|--|--------------------------------|---|---|---|---|
| Type de réacteur | Classique avec anode refroidie | Selon le procédé de la demande antérieure | Selon le procédé de la demande antérieure | Selon le procédé de la demande antérieure | Selon le procédé de la demande antérieure |
| Bobine de champ magnétique | Absente | De type courant | De type courant | De type courant | De type courant |
| Capacité dans l'arc au plasma (kW) | 45 | 15 | 15 | 15 | 20,5 |
| Matériau de l'anode | Cu (refroidi) | W (revêtement de graphite) | W (revêtement de graphite) | W (revêtement de graphite) | Graphite |
| Concentration des corps réagissants dans le plasma injecté % en volume | 14,8 | 4,3 | 21,5 | 21,5 | 66,5 |
| Rapport molaire $\frac{\text{TiCl}_4}{\text{CH}_4}$ % | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Rendement en TiO par rapport au TiCl_4 en % | 51 | 98,8 | - | - | 95 |

TABLEAU 2 (suite)

| Exemple n° | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 |
|--|----------------------|------------------------------------|---------|---------|---------|
| Rendement en TiC par rapport à CH ₄ , en % | 51 | 98,8 | - | - | 95 |
| Débit horaire de TiC en kg/h | 1,39 | 0,472 | - | - | 2,5 |
| Consommation d'énergie par unité de produit en kWh/kg de TiC | 32,3 | 31,8 | - | - | 8,2 |
| Consommation d'hydrogène (comme gaz de formation de plasma) par unité de produit en Nm ³ /kg de TiC | 8,45 | 14,00 | 0 | 0 | 0 |
| Consommation d'argon (comme gaz de formation de plasma) par unité de produit : Nm ³ /kg de TiC | 0 | 2,75 | - | - | 0,4 |
| Gaz utilisé pour la formation du plasma | 100 % H ₂ | 16,55 % A 83,5 % H ₂ | 100 % A | 100 % A | 100 % A |

TABIEAU 2 (suite)

| Exemple n° | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 |
|---|------------|---------------|------------|------------|------------|
| Rapport $\frac{NI}{h}$ en- tre le gaz uti- lisé pour la formation du plasma et la puissance appli- quée à l'arc | 262 | 527 | 87 | 87 | 48,6 |
| Possibilité d'uti- liser une anode en graphite | aucune | aucune | concrète | concrète | concrète |
| Résistance d'une anode en gra- phite | impossible | très mauvaise | excellente | excellente | excellente |

REVENDICATIONS

1 - Procédé à l'arc au plasma pour la production de poudres de différents produits chimiques à partir de réactions endothermiques, caractérisé en ce qu'il consiste à exécuter, dans un four avec une fonction anodique sans refroidissement
5 dissipateur, des opérations consistant à former une masse fluiddynamique chimiquement réactive avec une haute teneur thermique et une forte concentration en substances réactives, par injection dans la colonne électronique de l'arc au plasma d'un gaz rare, d'au moins un corps réagissant choisi parmi les halogénures de
10 métaux et de métalloïdes qui sont injectés avec un effet de mélange par une buse d'étranglement d'injection et de mélange, isolée électriquement; à provoquer la condensation électronique de ladite masse à l'intérieur d'une anode à buse principale sans dispositif de refroidissement dissipateur, et, enfin, à injecter dans
15 ladite masse, condensée électriquement, le reste desdits corps réagissants et qui sont nécessaires pour réaliser la réaction chimique considérée comme principale.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le volume global des corps réagissants est égal ou supérieur
20 à 20 % du volume aéroforme total formé par le volume total des corps réagissants additionnés correctement au volume de gaz rare qui pilote et stabilise l'arc au plasma lui-même.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la condensation électronique de ladite masse se produit
25 à l'intérieur d'une anode principale en forme de buse sans refroidissement dissipateur forcé, ladite anode en forme de buse pouvant être en tungstène ou en graphite.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la condensation électronique de ladite
30 masse est effectuée dans une anode principale en forme de buse réalisée de préférence en graphite.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans l'injection finale d'un ou plusieurs corps réagissants dans ladite masse fluiddynamique déjà
35 condensée électriquement à l'intérieur de l'anode principale en forme de buse, on mélange à un ou plusieurs corps réagissants des poudres remplissant la fonction de noyaux de nucléa-

tion et de croissance, c'est-à-dire d'agents de dispersion, lesdites poudres étant chimiquement identiques ou différentes du produit que la réaction principale doit produire.

- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la poudre produite par la réaction chimique principale est soumise, dans la fonction de noyaux de nucléation et de croissance pour une matière composite, à une réaction subséquente développée par l'interaction chimique, et/ou physique, d'un ou plusieurs corps réagissants introduits dans une zone du four située au-dessous de la zone dans laquelle la réaction principale se déroule.

- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à n'utiliser de l'hydrogène que comme corps réagissant de la réaction chimique, ledit hydrogène étant injecté dans la masse fluïdo-dynamique après que cette dernière se soit condensée électriquement à l'intérieur de l'anode principale en forme de buse.

